

参考資料 3

化 学 便 覧

応用化学編

Ⅱ

材 料 編

日 本 化 学 会

編

丸 善 株 式 会 社

c. 性質と用途

代表的な固体潤滑剤の特性値を表 16.33 に示す。層状固体潤滑剤は六方晶形の結晶構造をとるため、垂直力に対しては強いが、せん断力が加わると層間で容易にせん断される。PTFE は分子量が 10^7 と高く、うすい板状の結晶部と非晶部とが交互に並んだ形をとり、結晶薄板のところですよすい。軟金属は面心立方格子をとり、結晶学的に等方であるので、軟かくせん断されやすいが耐荷重能は低い。

固体潤滑剤を使用する方法と応用例を表 16.34 にまとめて示す。

参考文献 (16.3 全体)

- 日本石油 編, “石油便覧”, 石油春秋社 (1982).
桜井俊男 編著, “石油製品添加剤”, 幸書房 (1979).
桜井俊男 監修, “潤滑剤の実用性能”, 幸書房 (1980).
桜井俊男, “潤滑の物理化学”, 幸書房 (1974).
G. J. Boner, “Modern Lubricating Greases”, Scientific Pub. (1976).

16.4 接 着 剤

現在、接着剤はほとんどすべての産業で使用され、われわれの経済、生活、文化は接着剤抜きにはなりたたないといっても過言ではない。このような接着剤の応用の爆発的な発展のおもな理由として、次のことが考えられる。

- (1) 第二次世界大戦後、石油化学工業の発展に伴って、合成高分子が質・量ともに飛躍的に発展し、多数の新しい高分子が開発され、それらがほとんどすべて接着剤原料として使用されるようになったこと、
- (2) 接着による生産の合理化、
- (3) 異種材料の接着、複合化による新しい機能製品の開発、
- (4) 接着以外の方法ではつくることのできない製品の開発。

わが国では戦前の接着剤の大多数はデンプン、にかわ、カゼイン、天然ゴムなどの天然高分子であったが、今日ではほとんどすべての合成高分子（樹脂、プラスチック、ゴム、繊維など）が接着剤原料として使用されている。これらの高分子は水、溶剤に、または加熱して溶かせばそのまま接着剤となる。接着剤の主原料となる高分子はきわめて多種多様であり、さらに接着剤の商品化にさいしては硬化剤、触媒、安定剤など各種の添加剤が添加されるので、接着剤の商品の数は国内だけでも数万にのぼる。また、接着剤の総合メーカーからは、使用目的に応じて各社それぞれ数百種の商品が発売されている。

接着剤のユーザーとしては、これら無数に近い商品の適切な選択がもっとも重要である。以上に述べた理由により、数万種に及ぶ個々の接着剤について述べることは不可能である。したがって、ここでは接着剤の主原料として使用されるおもな合成・天然高分子、および無機物の性質と、接着剤としての応用について簡単に紹介するにとどめる。また、合成高分子の製造、性質についてはプラスチック、ゴム、繊維などの項で述べられているので、できる限り省略し、接着に関係のある点だけにとどめる。

16.4.1 接着剤の分類

a. 固化後の一般的性質

接着剤として使用した場合、固化後の一般的性質を主原料の高分子の性質から分類する。

(1) 熱可塑性接着剤：大多数の接着剤には無定形（非晶性）高分子を用いるが、結晶性高分子も使用される。一般に低温では固体であるが、加熱により軟化、さらに液状になる。冷却すれば元の固体にもどる。軟化点以上の温度では使用できないが、軟化点はそれぞれの高分子により低温から高温まで著しく異なる。軟化点が耐熱性の限度となる。非晶性高分子はふつうの溶剤、または水に溶けるが、結晶性高分子は室温ではふつうの溶剤または水には溶けないものが多い。

(2) 熱硬化性接着剤：一般に液状（溶液か無溶剤ペースト状）で、硬化剤または触媒を添加すると、室温または加熱により硬化し、不溶不融性の三次元網状樹脂となる。硬いものも軟らかいものもある。エポキシ樹脂やポリウレタンは高温で軟化するため、その温度が耐熱性の限度となる。

(3) ゴム（エラストマー）系接着剤：ゴム系接着剤は非加硫型と加硫型に大別できる。非加硫型は溶剤や熱によって溶ける。加硫型は溶剤や熱によっては溶けないが、溶剤により膨潤し、熱により軟化する。

(4) ポリマーアロイ型接着剤：硬い熱硬化性樹脂に軟らかい熱可塑性樹脂またはゴムを混合したもので、接着工程中に両者を反応させると、不溶不融性になる。せん断、はく離、曲げ、衝撃、疲労などすべての強度が大きい。耐熱性、耐寒性も優れている。

b. 構造用接着剤と非構造用接着剤

接着剤を性能と用途から大別すると、構造用と非構造用に分けることができる。航空機の例を挙げると、翼や胴体などの機体（構造物）の組立てにリベットやボルトの代わりに使用されるものが構造用で、室内の内装に使用されるものが非構造用である。一般の接着剤はほとんど非構造用で、構造用はわが国ではまだほとんど市販されていない。ポリマーアロイ型接着剤、ポリアロマチック系接着剤などが航空宇宙用金属構造接着剤として使用されている。

c. 接着剤の形状

使用場所、方法、被着体の種類などにより、最適の接着剤の形状の選択が問題になる。戦後、使用法が簡単なため溶液型接着剤が急速に発展したが、公害規制（溶剤の揮発による光化学スモッグなどの大気汚染）、エネルギー問題（溶剤の揮発によるエネルギーの浪費、溶剤コストの高騰など）、労働衛生（溶剤による中毒の危険性）、溶剤による火災の取締りの強化などの点から、次第に無溶剤型に代わりつつある。

(1) 溶液型：各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴムの溶剤溶液が接着剤として使用されている。接着剤を塗布し、溶剤が揮発（乾燥）したのちはり合わせると接着する。乾燥が速く使用法が簡単なため、広く一般に使用されている。

(2) 水溶液型：接着剤を水溶液の形で使用する。溶剤は水であるから、公害、大災、中毒の心配はないが、水溶性の接着剤は種類が限られている。デンプンなどの天然物、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂の場合には、元来水溶性であるので、耐水性がないのが欠点である。また、水の揮発に時間がかかる。ユリア樹脂などの熱硬化性樹脂は水溶液の形で使用されるが、硬化反応により水に不溶性となる。無機接着剤の多くは水溶液である。

(3) エマルジョン(ラテックス)型：大多数の熱可塑性樹脂やゴムは水に溶けない。これらの高分子を微粒子の形で水に分散したものをエマルジョン、またはラテックスという。被着体に塗布、乾燥後はり合わせる。水の乾燥が遅いので、接着強度の発現に時間がかかることが最大の欠点であるが、使用量は非常に増大している。エポキシやウレタンなどの熱硬化型のものでも、エマルジョンが開発されている。

(4) ホットメルト型：高分子を熱で溶かして接着する。熱可塑性樹脂やゴムでは冷却とともに固化するので、瞬間的に接着できる。接着工程が高速のため、使用量は急増している。チップ状、粉末状、フィルム状などの種類がある。熱硬化性樹脂でも粉末状のものが市販されているが、これは加熱硬化反応にある程度時間がかかる。無機接着剤もある。

(5) 感圧型(粘着型)：無溶剤で、圧力をかけると瞬間的に接着する。圧着することにより、接着剤の流動が起こり、材料表面に対する真の意味の接触が発生し(数Å以内に近づくこと)いろいろな引力によって接着すると考えられる。感圧テープ、ラベルなどとして大量に使用されている。ユーザー側からみれば、もっとも簡単で、使用エネルギーももっとも少ない。一般に、ゴムかアクリルポリマーが使用される。耐熱用としてシリコーン感圧接着剤がある。

(6) 無溶剤ペースト型：エポキシ、ウレタン、シリコーンRTVなどの熱硬化型のものがある。二液型のものは、互いに反応する成分を含む液を使用直前に混合し、塗布、接着する。室温または加熱硬化する。一液型は加熱により硬化するか、ウレタンやシリコーンRTVのように空気中の水分で室温硬化するものもある。使用量が增大している。

(7) モノマー型：モノマーを接着剤として使用する。接着のさい重合固化する。たとえば、瞬間接着剤がある。使用量は急増している。

(8) オリゴマー型：先に述べた公害その他の問題から、最近各種のオリゴマー型接着剤が開発されている。オリゴマーは比較的分子量の小さい高分子化合物で、無溶剤でも液状である。これらを各種の方法で硬化する。嫌気性接着剤、SGA(第二世代アクリル)、液状ゴム、紫外線または電子線硬化型接着剤、ある種のポリイミドなどがある。

16.4.2 代表的な接着剤

a. 熱可塑性接着剤

(i) ポリ酢酸ビニル(酢酸ビニル樹脂, PVAc)とそ

の共重合体 ①* 酢酸ビニルの重合によって得られる。接着剤はほとんどエマルジョンで、溶液型も一部特殊な用途に使用されている。価格が安いので、木材(家具、木工)、建材、包装、繊維などの接着に広汎、大量に使用されている。耐溶剤性、耐熱性、耐水性に劣る。ポリ酢酸ビニル単独では硬すぎて接着剤として使用できないので、可塑剤を加えて軟らかくしてある(外部可塑化)。また、各種のアクリル酸エステルとの共重合により軟らかくする(内部可塑化)。耐水性、耐熱性の向上のため、アクリル酸などを共重合した熱硬化タイプや、エポキシ、フェノールなどの熱硬化性樹脂を混合したものもある。

(ii) ポリビニルアルコール(ポバール, PVA) ②
ポリ酢酸ビニルのけん化(加水分解)によって得られる。水溶液、紙、繊維などの接着剤。水に溶けるのが欠点であるが、逆に生理用品などの水に溶けることが要求される分野で使用される。再湿潤(水を塗ると接着する)としても使用される。

(iii) ポリビニルホルマール(PVF) ③ フェノール樹脂とのポリマーアロイは構造用接着剤として重要である。粉末または溶液型。

(iv) ポリビニルブチラール(PVB) ④ ガラス用接着剤。自動車の窓の合わせガラス(安全ガラス)の接着剤として独占的に大量に使用されている。フィルム型。

(v) アクリル系接着剤 ⑤ アクリル系接着剤は一般に各種のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、アクリル酸またはメタクリル酸、アクリルアミドなどの各種のアクリル系モノマーの2種以上の共重合によってつくられる。そのほか、各種のビニル系やジエン系のモノマーが共重合される場合もある。性質はそれらのモノマーの種類や共重合比により著しく異なるが、一般にポリ酢酸ビニルに比べ、耐水性、耐光性、柔軟性に優れている。しかし高価である。大部分はエマルジョンであるが、特殊用途には溶液も使用される。繊維、紙、塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、包装などの分野で使用される。また、感圧接着剤として大量に使用される。熱可塑性と熱硬化型がある。熱硬化型は洗濯、ドライクリーニングに耐え、風合が柔軟なため、繊維衣料品の接着に大量に使用されている。

(vi) ポリエチレン(PE) ⑥ ホットメルト型接着剤として使用される。柔軟で、結晶性のため洗濯、ドライクリーニングに耐えるので、ワイシャツのえりの接着、背広服の接着心地など粉末型のものが繊維の接着に使用される。その他、ヒートシール性を利用して食品や薬の包装用ラミネートに使用される。

(vii) 塩素化ポリエチレン(塩素化PE) ⑦ ポリエチレンやポリプロピレンのフィルム用接着剤。表面処理なしでも接着できるが、接着強度は小さい。

(viii) エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA) ⑧ エマルジョン型とホットメルト型がある。エマルジョンはエマルジョン重合により大量生産されている。繊維、紙、包装、軟質塩化ビニルシート/合板などの接着剤。エマルジョンから固形樹脂が得られる。これは木材(家具、木工、合

* ①-⑤は表 16.36 に対応する数字

板など), 紙 (電話帳, ノート, 本など), 繊維などのホットメルト接着剤として大量に使用される。

(ix) エチレン-ビニルアルコール共重合体 ⑨ EVA のけん化 (加水分解) によって得られる。繊維用接着剤。

(x) エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA) ⑩ ポリエチレンと金属の接着剤。ホットメルト型。

(xi) エチレン-アクリル酸共重合体 (EAA) ⑪ ポリエチレンと金属の接着剤。ホットメルト型。

(xii) アイオノマー (イオノマー) ⑫ EAA をナトリウム, 亜鉛などの金属で橋かけしたもの。高温で溶ける。ポリエチレンと金属の接着剤。Du Pont 社のサーリン®として有名。ホットメルト型。

(xiii) 塩素化ポリプロピレン (塩素化 PP) ⑬ アタクチック (非晶性) とイソタクチック (結晶性) の PP の塩素化物が, PE や PP のフィルム用接着剤として市販されている。ホットメルト型と溶液型がある。表面処理なしで接着できるが, 接着強度が小さいので, PE や PP の成形物の接着には使用できない。

(xiv) ポリスチレン (PS) ⑭ ポリスチレンの溶液 (ドープセメント) がポリスチレン製プラモデルや成形物の接着に使用される。PS の接着以外には使用されない。

(xv) ポリ塩化ビニル (塩化ビニル樹脂, PVC) ⑮ PVC (または酢酸ビニルとの共重合体) の溶液は, 硬質塩化ビニルのパイプ, 板などの接着剤。

(xvi) プラスチゾル ⑯ プラスチゾル (ポリ塩化ビニルを可塑剤に溶かしたもの) は自動車工業において溶接の補強用接着剤, 金属接合部のシールなどに大量に使用されている。冷蔵庫など家電製品にも使用されている。

(xvii) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 ⑰ とくに, 軟質ポリ塩化ビニルシート用接着剤 (自動車など), 紙の接着剤 (写真のアルバム用), 溶液型。

(xviii) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体 ⑱ 塩ビ鋼板 (軟質ポリ塩化ビニルシートを鋼板に接着したもの) の接着剤。塩ビアルミ板にも使用される。

(xix) ポリビニルエーテル ⑲ メチル, エチル, プロピル, ブチルなどのポリビニルエーテルは感圧接着剤の原料として使用されている。

(xx) ポリビニルピロリドン ⑳ 水溶性接着剤。口紅型接着剤として有名。紙の接着剤。

(xxi) ポリアミド ㉑ 接着剤業界では, ダイマー酸 (不飽和脂肪酸の二量体) とポリアミンとの反応によって得られる無定形ポリアミドをポリアミドとよび, ナイロンと区別する。パーサミド®型とパーサロン®型とがある (ともに General Mill 社)。パーサミド®型はエポキシ樹脂の硬化剤としてもっとも広く使用されている。パーサロン®型は皮革, 金属, セラミックスなどのホットメルト型接着剤。はんだの代わりに電気絶縁用に使用されるものはプラスチックはんだとして市販されている。

(xxii) ナイロン ㉒ 結晶性の 11-12-ナイロン, 非晶性の共重合ナイロンは金属 (ビールやコーラなど食品缶の接着に使用, はんだの代わり), 繊維, ガラス, セラミックスなどのホットメルト型接着剤。ナイロン/エポキシ・ア

ロイ型接着剤は航空機の構造用接着剤として有名。

(xxiii) 飽和無定形ポリエステル ㉓ 結晶性ポリエステルのポリエチレンテレフタレート (PET) は繊維, フィルムとして有名であるが, 共縮合によって得られる無定形ポリエステルの接着剤としての用途が最近拡大されている。ホットメルト型と溶液型, 熱可塑型と熱硬化型 (イソシアナートかエポキシで硬化) がある。各種の繊維の接着剤, PET フィルムの接着剤, 磁気テープの結合剤, フレキシブルプリント基板の接着剤 (PET フィルムと銅箔の接着), ポリエステル/エポキシ・アロイは構造用接着剤。

(xxiv) セルロース誘導体 ㉔ カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 (CMC) とメチルセルロースは水溶性で, 織物や紙の糊, 錠剤の結合剤, セラミックスの結合剤などとして使用される。とくにメチルセルロースは IC や LSI などのセラミックパッケージの結合剤として独占的に大量に使用されている。ニトロセルロースは安価で強い。ため, 溶液が木工工作用, 木製の模型飛行機用, 玩具, 文房具, 眼鏡などの雑貨の接着に使用されている。

b. 熱硬化性接着剤

(i) ユリア樹脂 (尿素樹脂) ㉕ 尿素とホルムアルデヒドとの初期縮合物の水溶液を接着剤として使用する。硬化剤を加え, 室温または加熱硬化すると, 不溶不融性の樹脂になる。安価なため, ラワン合板, パーチクルボード, 家具, 木工など木材の接着に大量に使用される。欠点は耐水性に劣ることで, メラミンやフェノールとの共縮合により耐水性を高める。

(ii) メラミン樹脂 ㉖ メラミンとホルムアルデヒドとの初期縮合物の水溶液を接着剤として使用する。加熱により硬化し, 不溶不融性の樹脂になる。耐水性が大きいの。で, 耐水性合板の接着に使用される。高価なため, ユリア樹脂が混合される。その他, メラミン化粧板 (メラミン樹脂を含浸した化粧紙を合板に接着したもの) の製造に大量に使用されている。

(iii) フェノール樹脂 ㉗ レゾール型とノボラック型とがある。フェノールとホルムアルデヒドとの反応を強アルカリの存在下で行うと, 初期縮合物 (レゾール) が得られる。レゾールの水またはアルコール溶液を接着剤として使用する。加熱すると硬化し, 不溶不融性の樹脂になる。強酸の存在下で反応を行うと, 直鎖状熱可塑性のノボラック樹脂が得られる。ノボラックの粉末か溶液を接着剤として使用する。硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを加え, 加熱すると不溶不融性の樹脂になる。耐水性がよいので, レゾールが耐水合板, 構造用合板, 集成材, 木工など木質材料の接着に使用される。研磨紙布の結合剤にはレゾールが, 砥石, 鋳物のシェルモールド (砂型), プレーキライニングの結合剤にはノボラック粉末が使用される。ポリビニルホルマールまたはブチラールやニトリルゴムとフェノール樹脂とのポリマーアロイは航空機用構造接着剤, プレーキライニングの接着剤, プリント配線基板の接着剤などとしてきわめて重要である。

(iv) レゾルシノール樹脂 (レゾルシン樹脂) ㉘ レゾルシノールとホルムアルデヒドとの反応により, ノボラ

ラック型の初期縮合物が得られる。その水/アルコール混合溶液を接着剤として使用する。硬化剤としてパラホルムアルデヒドを加えると、室温または加熱により硬化し、不溶不融性の樹脂になる。フェノール樹脂に比べ耐水性が優れ、硬化が速いので、構造物集成材（柱、梁、橋、木造船など）の接着剤として使用される。また、タイヤをつくるとき、ゴムとタイヤコード（ナイロン、ポリエステルなど）の接着剤（RFL）として大量に使用されている。RFLはRF（レソルノール/ホルムアルデヒド樹脂）とL（SBRラテックスとスチレン-ブタジエン-ビニルピリジン共重合体ラテックスの混合物）との混合物である。

（v）エポキシ樹脂 ⑳ エポキシ樹脂は一般に二液型で、主剤（エポキシ樹脂）と硬化剤を混合すると室温または加熱により硬化し、不溶不融性の樹脂になる。きわめて種類が多いが、もっともふつうに使用されるのはビスフェノール A のジグリシジルエーテル（DGEBA）型の低分子量で液状のものである。粉末状のものもある。硬化剤の種類もきわめて多く、各種のポリアミン、ポリアミド、酸無水物、ポリメルカプタン、ポリスルフィド（チオコール）などが使用されるが、もっともふつうに使用されるのはポリアミド（パーサミド®型）である。ポリアミンは硬化は速いが、皮膚障害の問題があるため、最近では使用は特殊な場合に限られる。これら多数のエポキシ樹脂と硬化剤の組合せにより、硬化樹脂の性質も著しく異なる。それぞれの用途に応じて組合せが選択されるので、市販品の数はきわめて多く、数千種類におよぶ。一般にせん断強度はきわめて大きい。タフネスパラメーター（はく離、曲げ、衝撃、疲労などの強度）はきわめて小さいのが欠点である。耐熱性は種類により 80~300°C 程度である。次に、最近開発された二、三の特殊な例を挙げる。

（1）5 分間エポキシ樹脂（瞬間硬化型）：一般に、室温硬化型では硬化時間は数時間~1 日くらいであるが、この型のもものは 5 分程度で硬化する。硬化剤として、速硬化のメルカプタン系のものが使用されている。

（2）油吸収型：一般に金属を接着する場合には、表面の防錆油などの油を除去しなくてはならないが、自動車用に表面の油を除去する必要のない油吸収型が開発された。各種の界面活性剤が配合されていると考えられる。

（3）水中硬化型：コンクリートの橋脚や堤防の補修に使用する。硬化剤としては、各種の水中硬化剤が使用される。

（4）エマルジョン型：コンクリートやモルタルの接着剤。合板やスレート板の接着剤に耐水性、耐熱性を向上させるために混合する場合もある。

（5）一液型：室温では反応しないが、高温に加熱すると反応する硬化剤をあらかじめエポキシ樹脂に混合したものを一液型という。従来のもものは 160°C 以上の加熱が必要であったが、最近自動車用に 120~130°C 程度で硬化するものが開発された。

（6）ポリマーアロイ型：エポキシ樹脂にナイロン、ニトリルゴムなどを配合すると、タフネスが著しく改善される。これらは金属構造用接着剤として航空機の接着などに使用される。フェノール樹脂を配合したものは耐熱接着剤

として航空機、宇宙船などの組立てに使用されている。

（vi）ポリウレタン ㉑ イソシアナートとポリエーテルまたはポリエステルとの反応によりポリウレタンが得られる。末端がイソシアナート基または水酸基のプレポリマーを接着剤として使用する。前者では使用の直前にポリオール、ポリアミンなどの硬化剤を加え、室温または加熱硬化する。末端のイソシアナート基は空気中の水分や被着体表面の吸着水分と反応するので、その反応を利用して硬化する硬化剤を使用しない一液型接着剤もある。後者では、硬化剤としてポリイソシアナートを使用する。また、水酸基末端の高分子量のもものは熱可塑型の接着剤として、溶液またはエマルジョンの形で使用される。ポリイソシアナート、ポリエーテル、ポリエステルの種類はきわめて多いので、それらの組合せにより、硬化後のポリウレタン接着剤は硬いものから軟らかいものまで多種多様である。一般に、軟らかくて、はく離、曲げ、衝撃、疲労などの強度は大きい。せん断強度はあまり大きくない。ポリウレタンやポリ塩化ビニルなどのプラスチック、繊維、金属などの接着剤や、自動車、車両、土木、建築などのシーラントとして使用される。特殊なものとして次のものがある。

（1）極低温用接着剤：宇宙開発における液体酸素燃料タンクや液体窒素タンクの接着、LNG タンクの接着など。

（2）ダイレクトグレージング：最近では、自動車のフロントガラスは直接二液型または一液型ポリウレタンで車体の鉄板に接着されている。車体とガラスの一体化により強度が上がったため、最近のフロントガラスは非常に大きくなった。

（3）油吸収型接着剤：自動車用に開発された。防錆油を除去する必要がない。

（4）FRP 用接着剤：自動車用に開発された。Goodyear 社によって Pliogrip® が開発され、日本合成ゴムがライセンス生産しているが、ウレタンの組成は企業秘密のため不明。

（5）ウレタン/エポキシ：エポキシにウレタンを組み合わせることにより、エポキシ樹脂のタフネスが改善される。混合して使用する場合と、あらかじめ反応させたものとなる。ポリアミンなどの硬化剤により両者を反応させ硬化する。

（6）イソシアナート：とくにデスモジュール R®（トリフェニルメタン-*p,p',p''*-トリイソシアナートの塩化メチレン 20% 溶液）とデスモジュール RF® [チオリン酸トリス（*p*-イソシアナトフェニル）エステルの塩化メチレン 20% 溶液]（いずれも西独、Bayer 社）とは、ゴム系接着剤の室温硬化剤としてゴム工業やケミカルシューズ工業で広く使用されている。

（vii）ビニルウレタン ㉒ 最近わが国で開発され、欧米各国にも輸出されている。ポリビニルアルコールは水溶性のため、接着剤としては耐水性がないことが欠点であった。これにイソシアナートを加え、加熱反応させることにより耐水性のウレタンが得られる。ビニルウレタンと命名され、JIS に採用された。家具、木工用の耐水性熱硬化性接着剤として使用量が増大している。

c. コム系接着剤 (エラストマー接着剤)

(i) 天然ゴム (NR) ③② 価格が安く、多くの材料に接着するため、繊維、紙、はき物、ゴム、自動車工業などで、特別な強度や耐熱性が要求されない場所に大量に使用されている。溶液とラテックスがある。また、感圧接着剤の原料として大量に使用されている。

(ii) 合成ポリイソブレン (IR) ③③ 天然ゴムと組成、構造が同じ合成ゴム。接着剤としての用途は大体天然ゴムと同じ。

(iii) ポリクロロブレン (クロロブレンゴム, CR) ③④ ネオブレン® (Du Pont 社) として有名。一般には、溶液として使用される。極性材料であれば何でも接着でき、作業が容易で、柔軟で、はく離、曲げ、疲労強度が大きい。ため、ゴム、プラスチック、繊維、金属、木材、皮革など各種の材料の接着に広く使用される。自動車、ケミカルシューズ、皮革、建築などの分野で用量が多い。溶液タイプの接着剤のなかでは、使用量は最大である。大気汚染による溶剤規制のため、ラテックスや液状ゴムが開発されたが、性能が劣るため、使用量は少ない。

(iv) ニトリルゴム (NBR) ③⑤ アクリロニトリル-ブタジエン共重合体。溶液型は塩化ビニル、皮革、ニトリルゴムなどの接着に使用される。ラテックスは繊維などの接着に使用される。

(v) スチレン-ブタジエンゴム (SBR) ③⑥ スチレン-ブタジエン共重合体。ラテックスが接着剤または結合剤として使用される。RFLの成分としてタイヤのゴムとタイヤコードとの接着に大量に使用される。その他、カーペットの裏打結合剤、モルタルの接着剤や結合剤などとして使用される。

(vi) スチレン-ブタジエン-ビニルピリジン三元共重合体 ③⑦ この共重合体の開発により、RFL接着剤 (レソルシノール/ホルムアルデヒド樹脂と SBR ラテックスとこの共重合体ラテックスの混合物) によりナイロンコードとゴムの接着が可能となり、ナイロンコードのタイヤが生産されるようになった。引きつづいて、ポリエステルコードのタイヤの生産にも使用されている (この場合には、プライマーとしてエポキシ化合物が使用される)。

(vii) ポリイソブチレン、ブチルゴム (IIR) ③⑧ ポリイソブチレンは二重結合がないため、硫黄加硫ができない。加硫するためにイソブレンを1~3%共重合したものがブチルゴムである。両者とも、ポリエチレン、ポリプロピレンの接着剤、感圧接着剤、シーラントなどとして使用される。加硫が必要な用途には、ブチルゴムを使用する。

(viii) ポリスルフィドゴム (多硫化ゴム) ③⑨ 一般にチオコール® (Thiokol 社) とよばれている。二つのタイプがあり、一つはエポキシ樹脂の可とう性硬化剤。他の一つは自動車、車両、造船、建築、土木などのシーラントとして広く使用される。悪臭のあるのが欠点。

(ix) シリコーン RTV ④① シリコーン RTV (室温硬化型シリコーンゴム) は宇宙船アポロのために開発された。たとえば、宇宙飛行士が宇宙から地球に帰還するときに乗るカプセルのハッチのシーラントとして使用された。この

カプセルは地球表面の空気を通過するとき、十数分間、空気の摩擦抵抗のため表面温度は1000°Cをこえる。また、航空母艦が救助に来るまで、数時間海上に浮いていなくてはならない。ハッチのシーラントには、このような条件に耐える耐熱性と耐水性が要求される。また、スペースシャトルでは外側の耐熱シリカレンが (最高表面温度は1650°C) の耐熱接着剤としてシリコーン RTV #560 が開発された。その他、宇宙開発では極低温用接着剤としても使用されている。耐熱性 (常用200°C)、耐水性、耐候性が優れているため、最近では建築、土木、造船、自動車などのシーラントや接着剤としての使用が急速に拡大されている。一般家庭のアルミサッシのパテ、風呂や台所の防水目地としても使用されている。また、エレクトロニクス関係でも、ポッティング (電子部品を湿気その他による劣化から保護するためゴムまたは樹脂で封入すること)、その他に使用される。一液型と二液型とがある。一液型は練はみがき状で、空気中の水分と反応し、室温で約1日でゴムになる。二液型は室温で数十分で硬化するものもある。

(x) 塩化ゴム、臭化ゴム ④② 天然ゴム、SBR、ポリブタジエンゴムなどを塩素化または臭素化したものが、各種のゴムと金属の接着剤として使用されている (たとえば、防振ゴム)。溶液型。

(xi) グラフトゴム ④③ ケミカルシューズ業界では、軟質塩化ビニル甲皮と各種のゴムやプラスチックの底の接着のプライマーとしてメタクリル酸メチル (MMA) などのアクリル系モノマーをポリクロロブレンにグラフト重合したものが独占的に使用されている。接着剤はポリクロロブレンであるが、軟質塩化ビニル中の可塑剤に溶けるため、そのままでは接着できない。このグラフトゴムをプライマーとして使用することにより強い接着が可能となる。また、一液型接着剤としても使用される。これはわが国で開発された。ニトリルゴムなどのゴムにアクリル系モノマーをグラフト重合したものが、軟質塩化ビニルフィルムをベースとする感圧テープの接着剤として使用されている。

(xii) ブロック共重合体 ④④ スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体 (SIS) やスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) が、ホットメルト接着剤やホットメルト型感圧接着剤として使用されている。後者では、粘着付与剤を添加、高温に加熱溶解して、テープの表面に塗布する。

(xiii) 液状ゴム ④⑤ 各種の液状ゴムが開発された。液状ゴムに硬化剤や触媒を加えると、室温または加熱により硬化し、固形ゴムになる。接着剤としては力が弱いのので、主にシーラントとして使用される。

d. 瞬間接着剤 (シアノアクリレート) ④⑥

α -シアノアクリル酸エステルモノマーがポリエチレンの容器にはいつている。空気中の水分および被着体表面の吸着水により重合固化する。金属、ガラス、セラミックスなどでは1~2分で重合固化する。その他、ゴム、プラスチック、木材など各種の材料の接着に使用される。ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂などの無極性材料は接着できない。

e. 嫌気性接着剤 ④6

メタクリル基を末端に2~3個有する各種のオリゴマーとフメンベルオキシドなどの重合開始剤および酸素がポリエチレンの容器にはいつている。酸素の存在により容器のなかでは重合が防止されるので、嫌気性接着剤とよぶ。金属に塗布すると、酸素が空气中に放出され、重合が開始され固化する。金属が重合促進剤となる。オリゴマーとしてはポリエーテル、ポリエステル、エポキシ、ウレタンなどのシまたはトリメタクリラートが使用される。主としてねじの固着、ねじ穴からの液体や気体の漏れ防止用に、カメラ、自動車、電子電気機器などに広く使用される。

f. 第二世代アクリル接着剤 (SGA, second generation acrylic) ④7

二液型。一方の容器には、MMAなどのアクリル系モノマーか嫌気性接着剤に用いられる各種のアクリル系オリゴマーに、ニトリルゴムやハイパロン® (Du Pont 社)などのゴムが混合してある。他方の容器に重合開始剤の溶液がいつている。両者を被着体表面に別々に塗布し、はり合わせると、重合が開始され数分で固着する。または、塗布直前に両者を混合して使用する。金属、ガラス、セラミックス、硬質プラスチック、木材などに使用される。

g. 紫外線硬化型接着剤 ④8

各種のジまたはトリアクリラートオリゴマーに増感剤を添加したもので、塗布後紫外線を照射すると重合固化する。接着剤としてよりも、シーラントとして電子電気関係で使用されている。1分以内で硬化する。

h. 電子線硬化型接着剤 ④9

各種のジまたはトリアクリラートオリゴマーが使用される。増感剤不要のため、長期間安定である。最近、簡単で比較的安全な電子線照射装置が開発されたため、プラスチックフィルム、アルミ箔などのラミネートに使用されるようになった。300 mm min⁻¹の高速で接着できる装置もある。

i. ポリマーアロイ型接着剤 ⑤0

複合型、two polymer型ともよばれる。硬い接着剤と軟らかい接着剤を組み合わせ、接着工程中に加熱すると、両者が反応、硬化して不溶不融性の樹脂になる。高いせん断強さだけでなく、高いはく離強度、曲げ強度、衝撃強度、疲労強度と耐熱性とが得られる(表 16.35)。次の種類がある。

ポリビニルホルマール/フェノリック、ニトリルゴム/フェノリック、ナイロン/エポキシ、ニトリルゴム/エポキシ、酸末端液状ニトリルゴム (CTBN) またはアミン末端液状ニトリルゴム (ATBN)/エポキシなど。フェノリック/エポキシは両方とも硬いので、はく離強度は小さいが、耐熱性が大きい。ナイロンとしては非晶性の共重合ナイロン、結

晶性の11・12-ナイロンが使用される。

フィルム型、テープ型(接着剤溶液にナイロンなどの織物を含浸、乾燥したもの)、粉末型、溶液型などがある。各種の接着強度が抜群に大きく、耐熱性も高いので、宇宙航空用構造接着剤として、金属板/金属板の接着、ハニカムの接着などに使用されている。ハニカムサンドイッチ板は表面板(アルミ合金、チタン合金)とハニカム(アルミ合金、樹脂強化ガラスクロスなど)の接着によってつくられる。最近では、Kevlar® 織物を表面板、Nomex® 紙をハニカムに用いたサンドイッチ板が大量に用いられている。自動車のブレーキライニング(石棉をニトリルゴム/フェノリックで固めたもの)とブレーキシューの接着にニトリルゴム/フェノリックが使用される。エレクトロニクス関係では、プリント配線基板と銅箔の接着に、上記の各種の宇宙航空用構造接着剤と同種のポリマーアロイ型接着剤が使用される。FPC (flexible printed circuit) では、基板としてポリエステルかポリイミドのフィルムが使用されるが、前者には上記のアロイ型接着剤、後者にはポリイミド接着剤が使用される。

j. ポリイミド系接着剤 ⑤1

アポロとスペースシャトルのために、次々に耐熱性抜群のポリアロマチック系構造用接着剤が開発された。ポリアロマチックとは、全芳香族系縮合樹脂の総称である。これらのうち、現在実用化されているのは各種のポリイミドで、形状から次の四つのタイプに大別される。

(1) プレポリマーの溶液型：初期のものは、溶剤の除去が困難なためほとんど使用されなかった。最近、開発された Du Pont 社の NR-056X® はスペースシャトル用として NASA の指標を突破した。

(2) 無溶剤型プレポリマー：最初にフランスの Rhone-Poulenc 社によって Kerimid® と Kinel® が開発された。

(3) 無溶剤型モノマーあるいはオリゴマーの混合物：加熱により重縮合し、不融不溶性樹脂になる。

(4) 熱可塑性フィルム

k. 天然物系接着剤

多数の天然物が接着剤として使用されている。次におもなものを挙げる。

(i) デンプン、デキストリン ⑤2 デンプンを水とともに加熱すると糊になる。デンプンを酸またはアミラーゼで加水分解するか、高温で焼くことによりデキストリンが得られる。デキストリンの水溶液はアラビアゴム状になる。これらは紙や繊維の接着剤として事務用、包装用、ラベル用などに使用される。

(ii) アラビアゴム ⑤3 アカシア属の木から分泌されるヘミセルロースで白色粉末。水溶液が紙の接着剤として事務用などに使用される。

(iii) タンパク質 ⑤4 牛乳、トウモロコシ、小麦、大豆、血液(血粉)などのタンパク質が戦前に合板の接着剤として使用されたが、耐水性に劣るため、戦後は合成接着剤に代わった。現在では、ユリア樹脂などの増量剤として使用されるにすぎない。

(iv) にかわ、ゼラチン ⑤5 にかわは動物の皮、骨、

表 16.35 航空機用構造接着剤の接着強度(室温)

接 着 剤	せん断強度 [kg cm ⁻²]	Tはく離強度 [kg/25 mm]
ポリビニルホルマール/フェノリック	240~360	7~17
ニトリルゴム/フェノリック	240~360	7~30
ナイロン/エポキシ	440~580	40~65
ニトリルゴム/フェノリック	300~500	11~45
エポキシ/フェノリック	160~260	3~6

表 16.36 接着剤選択表

	皮 革	紙	織 維	木 材	コ ム	プラスチック	ガラス、セラミックス	金 属
金 属	30, 34, 35	1, 5, 8, 34	5, 8, 30, 34, 35	8, 27, 29	30, 34, 35, 41, 45	29, 30, 34, 35, 45, 48, 49	21, 22, 23, 29, 45, 46, 47, 50, 51, 56	16, 21, 22, 23, 29, 45, 46, 47, 50, 51, 56
カ ラ ム、セラミックス	30, 34, 35	1, 5, 8, 34	5, 8, 30, 34, 35	1, 8, 29, 34, 45	30, 34, 35, 45	29, 30, 34, 35, 45, 48, 49	4, 29, 39, 40, 45, 46, 48, 56	
プラスチック	30, 34, 35	1, 5, 8, 34	1, 5, 30, 34, 35	5, 8, 29, 30, 34, 35	29, 30, 34, 35	8, 17, 29, 30, 34, 35, 45, 48, 49		
コ ム	30, 34, 35	30, 34, 35	30, 34, 35	30, 34, 35	30, 32, 33, 34, 35, 45			
木 材	1, 30, 34, 35	1, 8	1, 5, 8, 30, 34	1, 8, 25, 26, 27, 28, 31, 45, 54, 55				
織 維	1, 30, 34, 35	1, 2, 5, 8, 30, 52	1, 2, 5, 6, 8, 9, 22, 23, 30, 52					
紙	1, 30, 34, 35	1, 2, 8, 17, 20, 32, 33, 43, 52, 53						
皮 革	21, 23, 30, 34, 35							

- 注) 1. 枠の中の数字は本文 (p. 1228~1233) の接着剤の番号
 2. 本文中の接着剤でも用途に限られるものは省略
 3. 接着剤の用途は工業的に一般に使用される用途に限った。実験室とか家庭ではより広く使用できる
 4. 金属、プラスチック、ゴムは種類によっては本表の接着剤を使用しても接着できない場合がある

魚の皮などから得られるタンパク質で、ゼラチンにはかわの高純度のものである。これらは家具木工用、研磨紙、布用接着剤として使用されていたが、現在では特殊な場合を除きほとんど使用されない。

1. 無機接着剤 ⑤⑥

各種の無機系接着剤が耐熱用としてガラス、セラミックス、金属などの接着に使用されている。水ガラス、低融点ガラス、ケイ酸塩などがある。硬すぎるため、曲げ、衝撃に弱いのが欠点である。また、低融点金属混合物もこれらの耐熱接着剤として使用される。

16.4.3 接着剤の選択

表 16.36 に接着剤の選択表を示す。これは大体の目安にすぎない。工業的にある材料を接着する場合、接着可能な各種の多数の接着剤のなかから最適の接着剤を選択するためには、主として次の点が選択の基準になる。

(1) 接着強度：同じ材料でも用途ごとに接着強度に対する要求が著しく異なるので、それぞれの用途に応じた強度があれば十分である。たとえば、航空機のアルミ合金と包装用のアルミ箔では、接着剤はまったく異なる。

(2) 価 格：一般に、接着剤の価格よりも、生産の合理化による接着製品の全生産コストの低下のほうが重要である。この意味で、各種の高価な接着剤が広く使用されている。

(3) 作業性：接着剤の形、使用法は千差万別である。接着工程、装置、生産の合理化などより接着剤が選択される。

16.4.4 接着強度

接着剤を使用する場合、実用的には接着強度が最大の問題となる。接着強度については、各種の材料の表面および接

着剤との界面の性質がきわめて複雑なことで、界面の結合力だけを独立に測定する方法がないこと、強度や破壊などの学問が確立されていないことなどの理由により、理論的な取扱いはいきわめて困難である。

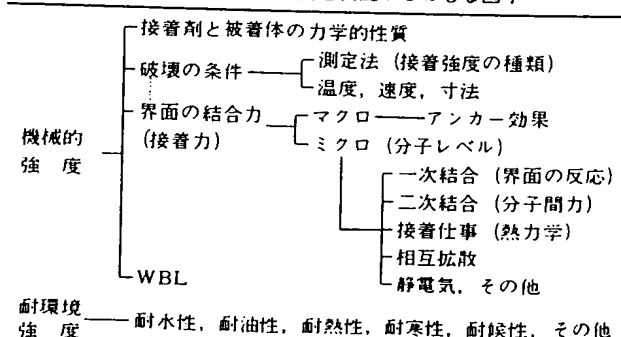
a. 接着と破壊

接着と破壊とは逆のプロセスである。工業的には接着系（接着した物）の強度の評価は破壊に対する抵抗力（接着強度）によって行われる。したがって、接着強度は破壊の立場から総合的に取り扱うべきである。接着は接着系をつくるための前提条件であるが、残念ながら界面の結合力（接着力）だけを独立して測定する方法はまだ開発されていない。わが国では一般に、接着強度が接着力とよばれるために、接着強度が界面の結合力であると誤解されることが多い。

b. 機械的強度と環境強度

表 16.37 に接着強度を支配するおもな因子を示す。接着強度は機械的強度と耐環境強度とに大別できる。前者は接着系の機械的外力による破壊に対する抵抗力で、たとえばせん断強度、はく離強度などがある。後者は環境による破壊

表 16.37 接着強度を支配するおもな因子



に対する抵抗力で、たとえば耐水性、耐油性などがある。

前者は破壊の原因・機構はまったく異なるので、区別して取り扱うべきである。機械的強度が大きくても、耐環境強度が大きいとは限らない。たとえば、紙をテンブロン糊で接着し、紙を引っ張ると紙が破れる。これは、接着の強度のほうが紙の強度より大きいためである。この場合、接着強度は紙の強度で表示される。しかし、接着した紙を水に浸漬すると、糊が水に溶けて紙がはがれる。これは接着剤の耐水性が小さいためである。耐環境強度は接着剤と材料の物理的・化学的性質に依存するので、それらの組合せにより千差万別であるから、特別な場合を除きここでは取り扱わない。ここでは機械的強度を扱う。

c. 破壊の場所

破壊の場所はつねに接着剤と材料の界面とは限られてはいない。破壊はもっとも弱い場所で起こる。界面の結合力がどんなに大きくても、接着強度が大きいとは限らない。接着剤が弱いときには、接着剤が破壊する（凝集破壊）。材料が弱いときには、材料が破壊する（被着体破壊）。界面の結合力が小さいときには、界面で破壊が起こる（界面破壊）。もちろん、破壊の場所が以上の混合の場合も多い（混合破壊）。界面破壊であっても界面の結合力を測定したことにはならない。それは、接着強度のなかには表 16.37 に掲げた多くの因子が含まれているからである。さらに、各種の精密な表面分析機器が開発されている現在では、真実の界面破壊を証明することはきわめて困難である。

d. WBL (weak boundary layer)

真実の破壊の場所の判定は実用上だけでなく、接着強度

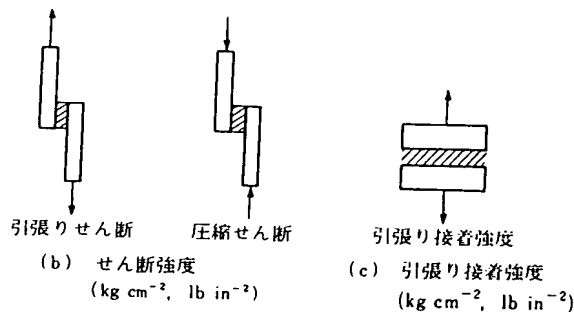
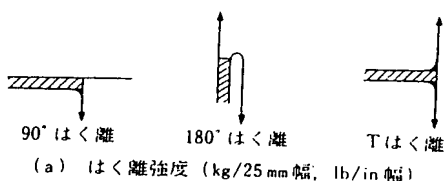


図 16.9 おもな接着試験法

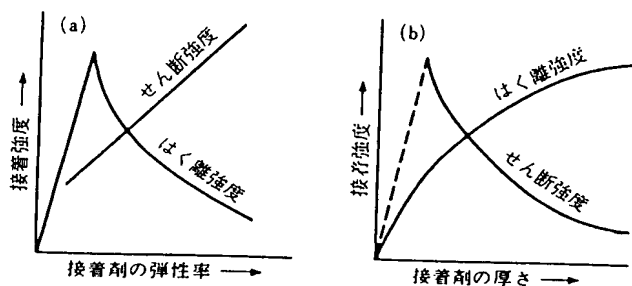


図 16.10 接着強度の逆転の一例

の理論にとってもきわめて重要である。ほとんどの材料の表面には、内部とは異なる弱い層 (WBL) が存在しているため、肉眼では界面破壊に見えても、実際は接着剤または材料の WBL の破壊であることが多い。本質的に接着できない場合を除いて、接着強度が小さい場合には（一般の人は接着しないという）、WBL の破壊が多い。その場合には、あらかじめ材料表面の WBL を除去するか、WBL が発生しない接着剤を選択しなくてはならない。

e. 接着強度間の逆転現象

ふつうのエポキシ樹脂で鉄板を接着した場合、せん断強度はきわめて大きい (200~300 kg cm⁻²)、はく離強度はきわめて小さく (0.5~2 kg/25mm)、簡単にはがれる。また、曲げ、衝撃、疲労にもきわめて弱い。この現象は界面の結合力（接着力）では説明できない。このような現象が起こるのは、加えた外力の種類（試験法の相違）により、接着剤と被着体の力学的レスポンスがまったく異なるからである。図 16.9 に接着強度のおもな試験法を示す。また、図 16.10 に接着強度の逆転の例をモデル的に示す。

固化した接着剤の弾性率の増大とともに、せん断強度はほぼ直線的に増大するが、はく離強度はある弾性率以上では急速に低下する。はく離強度がピークになる弾性率は 10⁸⁻⁹ dyn cm⁻² 付近と考えられるが、接着材と材料の組合せにより変動するので確定的ではない [図 16.10 (a)]。接着剤の厚さも寸法の一つである。厚さの増大とともにせん断強度は低下するが、はく離強度は増大し、ある厚さから一定になる。厚さを変えるだけで、強度が 10~20 倍も変化する。以上から、接着強度を取り扱う場合には、せん断強度か、はく離強度かをはっきり区別する必要がある。一般に、何でも接着力とよばれているが、それでは混乱を招くだけである。ただし、図 16.10 は次の場合に限られる。(1) 接着強度を規格の温度、速度で測定した場合、温度と速度を変えた場合はまた別である、(2) 接着剤の主剤が単一

表 16.38 各種の接着強度と接着剤の力学的性質との関係

強さの分類	A	B	C
接着強度	せん断, せん断 ねじり (トルク), クリープ	はく離, 割裂, 曲げ, 衝撃, 疲 労	引張り
接着剤の力学的性質	弾性率の増大と ともに増大	ある弾性率で最 高	3 軸応力

表 16.39 一般用接着剤の接着強度

	ハードロック (SGA)	エポキシ (室温硬化)	シアノア クリレート	嫌気性 接着剤
引張りせん断強度 [kg cm ⁻²]	230	197	160	232
抗張力 [kg cm ⁻²]	140	160	215	114
はく離強度 [kg/25 mm]	12	0.5	0.5	4.5
衝撃強度 [kg cm cm ⁻²]	20	2.8	2.0	2.2
熱劣化 (150°C×1週間)	240	228	5.1 (1日)	114

岸 郁二, 堀 省三, 接着協会誌, 13, 167 (1977).

エリマ、の場合、エリマ、のイ、の、2種類のエリマ、を混合し、接着剤では、1つの傾向にはかならずしもならない。

表 16.38 は各種の接着強度を接着剤の力学的性質から分類したものである。接着剤を選択する場合、まず第一にその接着系かどのような外力を受けるかが選択の基準になる。その意味で、この表は大体の指針として役立つであろう。A のクレープの強度は接着剤 (固化後) が硬いほど大きい。B のクレープの強度は硬くても、軟らかくても小さい。ある硬さ (弾性率で $10^{8-9} \text{ dyn cm}^{-2}$ 付近) で最大になる。C の強度は傾向としては A に近いが若干異なる。

表 16.39 に接着強度の一例を上げる。硬い接着剤はせん断強度は大きい、はく離強度は小さい。ゴムのように軟らかい接着剤はその逆である。

f. 接着強度の力学

各種の接着強度について、多数の解析が報告されているが、どのような接着系にも適用できる理論はまだ確立されていない。次に、大体の傾向を知るための資料として、二、三の例を挙げる。中尾と畑はせん断強度に対して各種の力学モデルの適用を試みた。

Newton (液体)	$\sigma_b = D\eta = (v/h)\eta$
Hooke (固体)	$\sigma_b = \epsilon_c G = (x/h)G$
Voigt (粘弾性体)	$\sigma_b = \epsilon_c G + \eta v (1/h)$
Maxwell (粘弾性体)	$\sigma_b = \eta(v/h) [1 - \exp(-hG\epsilon_c/\eta v)]$

ここで、 σ_b はせん断強度、 η は接着剤の粘度、 G はそのせん断弾性率、 h はその厚さ、 ϵ_c は破壊が始まるときの接着剤の臨界ひずみ、 D は速度勾配、 v は試験機の引張り速度、 t は時間、 x は単位時間における平行移動距離である。実際にはさらに多数の複雑な因子が作用しているため、これらの式は実際のせん断強度とは一致しないが、大体の傾向を知るには役に立つ。

g. 接着強度の温度-破壊速度換算

せん断、はく離、引張り、クリープなどの各種の接着強度について温度-破壊速度の重ね合せが成立する。また、はく離強度について温度-破壊速度-接着剤の厚さ、および接着剤の分子量の重ね合せも報告されている。

h. はく離強度のカタストロフィー的低下

図 16.11 ははく離強度の温度-はく離速度依存性をモデル的に示す。このはく離強度のピークは通常は 1 個、ときには 2-3 個現れるが、その数は接着剤の転移点の数に依存する。はく離強度は高温から温度の低下とともに次第に増大するが、ある温度以下になるとカタストロフィー的に低下する。この図は温度-速度の重ね合せを行ったマスターカーブであるから、同様に低速から高速になるとはく離強度は増大するが、ある速度をこえるとカタストロフィー的に低下する。

i. はく離強度と界面結合エネルギーとの関係

畑, Gent, 五十嵐らによれば、はく離強度 ($10^4-6 \text{ erg cm}^{-2}$) は理論上の界面結合エネルギー ($10^2-3 \text{ erg cm}^{-2}$) より 2-4 桁大きい。このことから、はく離強度の大部分は接着剤と被着体の変形エネルギーであって、界面の結合エ

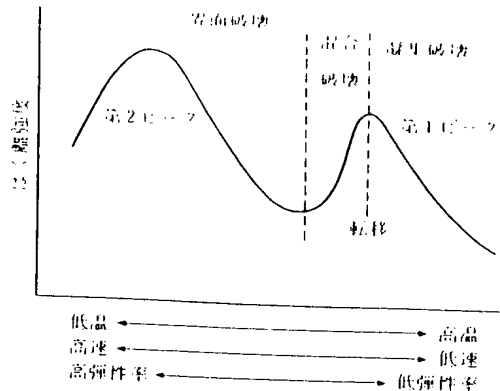


図 16.11 はく離強度に対する温度、速度、弾性率の効果

ネルギーの寄与は無視できるほど小さいことがわかる。変形のエネルギーははく離速度、温度だけでなく寸法 (被着体の寸法、接着剤の厚さ) にも依存する。元来、界面の結合力ははく離速度とか接着剤の厚さには無関係である。

16.4.5 界面の結合

接着するためには、まず第一に接着剤が被着体表面をぬらし、拡がらなければならない。次に、接着剤と材料の界面の結合力が問題になる。

a. ぬれの熱力学平衡論

熱力学平衡論では、液体による固体のぬれは、液体の表面張力 (表面ギブズエネルギー) γ_L が固体の表面張力 γ_S より小さいときに起こる。一般に、接着剤に使用される高分子の γ_L は $30-60 \text{ dyn cm}^{-1}$ で、金属、金属酸化物、セラミックスなどの γ_S は $10^2-3 \text{ dyn cm}^{-1}$ のオーダーであるから、これらの極性材料 (高エネルギー表面) を接着することができる。しかし、ポリエチレン (31 dyn cm^{-1})、ポリプロピレン、フッ素樹脂 ($16-22 \text{ dyn cm}^{-1}$)、シリコーン ($20-24 \text{ dyn cm}^{-1}$) などの無極性ポリマーの表面は、一般の接着剤より低エネルギーのため接着できない。一般に、これらの無極性材料は、表面処理により表面ギブズエネルギーを増大させることにより接着可能となる。また、接着仕事 (熱力学における界面の結合力) は界面張力 γ_{SL} が最小のとき、最大となる。そのときには $\gamma_S = \gamma_L$ になる。接着強度を熱力学平衡論だけで説明するのは不適切である。

b. ぬれの速度論

実際には材料表面が接着剤でぬれるためには、表面に拡がり、表面の孔、クラック中に浸透しなくてはならない。Bikermanによれば、液体の孔への流入は次式で示される。

$$Z^2 = K\gamma \cos \theta \delta t / \eta$$

ここで、 Z は液体が流入した深さ、 K は定数、 γ は液体の表面張力、 θ は接触角、 δ は孔の径、 t は時間、 η は粘度である。ぬれや接着プロセスが熱力学的平衡論 (θ と γ) で説明されることが多いが、実際は粘度が大きく関係している。商取引のさいには、接着剤の性能は γ ではなく、 η によって評価されている。

c. 界面の結合力

マクロには、材料表面の孔に接着剤が流入、固化するこ

とによるアンカー効果により強い接合が得られる。

ミクロには(分子レベル)、接着剤と材料表面の界面の結合力について各種の説がある。先に述べたように、界面の結合力だけを実測する方法がないので、これらの説の正しさを定量的に立証することはできない。実際には、これらの諸説の諸因子が総合的に作用しているものと考えられる。次に、おもな説を挙げる。ただし、分子レベルの結合力は接着剤が材料表面に対し真に接触(数Å以内)した場所に限られる。

(1) 結合エネルギー説：一次結合(両者が反応したとき生成する)は水素結合の約10~100倍、水素結合は二次結合(分子間力、ファンデルワールス力)の約10~100倍のオーダーである。

(2) 熱力学平衡論：両分子間の結合の強さは接着仕事で示される。これは界面張力が最低のとき、最大となる。

(3) Griffithの破壊のenergy criterion：材料に外力を加えると、クラック先端に位置のエネルギーが貯えられる。このエネルギーが、破壊によって生ずる二つの新しい表面のギブズエネルギーの合計に等しくなったとき、破壊が起こる。

(4) Fowkesの酸-アルカリ説：界面の結合は酸とアルカリによって起こる。

(5) 静電気説

(6) 相互拡散説：ポリマー/ポリマーの接着では、界面付近で両分子の相互拡散が起こる場合がある。通常、金属/金属の溶融接着(溶接、ろう接など)ではミクロまたはマクロにこの現象が観察される。

参考文献 (16.4 全体)

日本接着協会 編, “接着ハンドブック 第2版”, 日刊工業新聞(1980)。

I. Skeist, Ed., “Handbook of Adhesives”, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold (1977)。

R. L. Patrick, Ed., “Treatise on Adhesion and Adhesives”, Vol. 1 (1967), Vol. 2 (1969), Vol. 3 (1973), Vol. 4 (1976), Vol. 5 (1981), Marcel Dekker。

日本化学会 編, “化学総説 No. 18 複合材料”, 学会出版センター(1975)。

三枝武夫, 住友 宏 編, “分子設計の機能の発現”, 化学同人(1979)。

16.5 塗 料

16.5.1 塗 料 一 般

a. 塗料の構成

塗料は図16.12に示すように、塗膜形成要素、溶剤(もしくは分散剤)および顔料の三つの主要成分と、必要に応じて加えられる補助材料とから構成されている。

(i) 塗膜形成要素 ビヒクル固形分ともよばれていて、塗料が乾燥したあと固体の皮膜に変化する成分を指している。塗膜形成要素には以前はあまに油、大豆油、しな

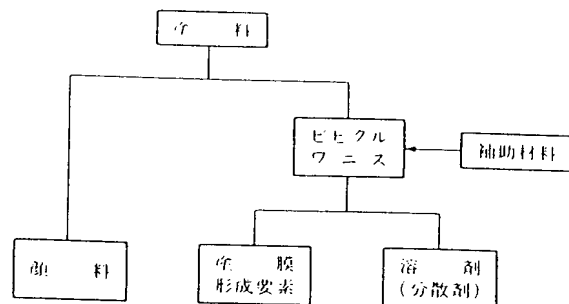


図16.12 塗料の構成

表16.40 代表的塗料の溶剤組成

塗料の種類 \ 溶 剤	石油系	芳香族系	アルコール系	エステル系	ケトン系	セロソルブ系	水
油性調合ペイント	◎						
ニトロセルロースラッカー	○	◎	◎	◎	○	○	
フタル酸樹脂塗料	◎	◎					
フェノール樹脂塗料	◎	◎					
アミノアルキド樹脂塗料	○	◎	◎			◎	
アミノアクリル樹脂塗料	○	◎	○	○	○	◎	
エポキシ樹脂塗料	○	◎	○		○	◎	
ポリウレタン樹脂塗料		◎		◎	◎	◎	
エマルジョン塗料							◎
水溶性合成樹脂塗料			◎			◎	◎

(注) ◎：主要な溶剤成分

きり油などの植物性乾性油が多く使用されていたが、現在では石油化学製品の合成樹脂が塗膜形成要素の主体になっている。塗膜形成要素は塗料の原料のなかでもっとも主要な成分であり、これについては次項で詳しく述べる。

(ii) 溶 剤 ミネラルスピリットなどの石油系溶剤のほかに、表16.40に示す各種の有機溶剤が塗料用に使用されている。溶剤は塗料中で重量で約40~50%の割合を占めていて、塗料の粘度を調整し、塗装および成膜を円滑に行わせるなど重要な役割を果たしている。しかし、乾燥後は全量が大気中に放出されるため、省資源および環境汚染の観点から問題として取り上げられ、今後は溶剤の使用量を削減したタイプの塗料が次第に多く使用されることになるものと思われる。表16.40に各種塗料の溶剤組成、表16.41に主要な有機溶剤の特性値を示す。

(iii) 塗料用顔料 着色顔料、体質顔料および特殊機能顔料の3種類に大別できる。顔料については18.5に記述されているので、ここでは塗料で多く用いられている顔料名を紹介するだけとする。表16.42に塗料用着色顔料を色別を示す。

体質顔料は塗装作業性の改善、塗膜機械的性質の強化などを目的にして使用されるもので、沈降性炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレイ、ホホワイトカーボンなどがある。特殊機能顔料のなかでもっとも重要なものは防食顔料であって、ジंकクロメート、ストロンチウムクロメート、鉛丹、亜酸化鉛、塩基性クロム酸鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウムなどの古くから使用されている顔料のほかに、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸カリウムなどの

化学便覧 応用化学編

昭和61年10月15日 発 行
平成3年7月10日 第4刷発行

©1986

編 者 社団法人 日本化学会

発行者 海老原 熊 雄

発行所 丸善株式会社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

組版 株式会社 そうご・印刷 株式会社 集英堂・製本 株式会社 皇共社

ISBN 4-621-03106-6 C3043